# Zur Kenntniss

der

# Undecolsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doctorwürde**

verfasst und der

hohen philosophischen Facultät der Universität Würzburg

vorgelegt von

**Richard Lüders**

aus

Braunschweig.

**Würzburg.**

Becker's Universitäts-Buchdruckerei.

1884.

Vorliegende Arbeit wurde unter Leitung des Herrn Prof. Dr. *Wislicenus* im chemischen Institute der Universität Würzburg ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *Wislicenus* für die mir hierbei freundlichst gewährte Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die Untersuchungen über die einbasischen, ungesättigten Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ haben in den letzten Jahren einige Unterbrechungen erlitten, trotzdem die Kenntnisse über die interessanten Glieder dieser Reihe in Bezug auf ihre Constitution und Derivate noch manche Lücken aufweisen. —

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. *Wislicenus* unternahm ich es in der vorliegenden Arbeit, unsere Kenntnisse über ein Glied dieser Reihe, die Undecolsäure von der Formel $C_{11}H_{18}O_2$ zu erweitern. —

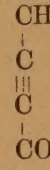
Die Erforschung der Constitution dieser Säure vermittelst ihrer Oxydations- und Spaltungsprodukte, ferner die genaue Feststellung bei wenigstens einem Gliede dieser ganzen Säurereihe, ob es möglich wäre durch Einwirkung von Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung auf die Bromadditionsprodukte dieser Verbindung eine noch wasserstoffärmere Säure zu erhalten, sind im Kurzen der Plan der folgenden Untersuchungen gewesen.

Die Säurereihe, welcher die Undecolsäure angehört, steht zu der Oelsäurereihe in demselben Verhältniss wie letztere zu der Reihe der Fettsäuren. Sie enthält nämlich zwei Wasserstoffatome weniger als die Säuren der Oelsäurereihe und und vier Wasserstoffatome weniger als die eigentlichen Fettsäuren von gleichem Kohlenstoffgehalt.

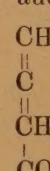
Die Carboxylgruppe ist an einen Kohlenwasserstoffrest von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-3}$ gelagert.

Die Structur des letzteren ist meistens unbekannt. Doch ist, da diese Säuren analog den ungesättigten Kohlenwasserstoffen leicht zwei oder vier Atome Brom aufzunehmen vermögen, wahrscheinlich, dass sie entweder zweimal zwei doppelt gebundene oder einmal zwei dreifach gebundene Kohlenstoffatome enthalten.

Zur Veranschaulichung diene der Einfachheit wegen die Formel des ersten Gliedes dieser Reihe, der Tetrolsäure. Die Constitution dieser Säure wird nach den Arbeiten von *Lagermark*[1]) und ausserdem noch von *Friedrich*[2]) unzweifelhaft durch die Formel



ausgedrückt, hätte aber auch dem Ausdrucke



entsprechend sein können. —

Diese Säuren zeigen in mancher Hinsicht ein eigenthümliches Verhalten. — Es gehen nämlich die höheren Glieder dieser Reihe, die Palmitolsäure[3]) $C_{16}H_{28}O_2$, Stearolsäure[4]) $C_{18}H_{32}O_2$ und die Behenolsäure[5]) $C_{22}H_{44}O_2$ bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in sogenannte Oxylsäuren über, einbasische Säuren von der allgemeinen Formel

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 854.

[2]) Ann. d. Chem. **219**, 322.

[3]) Schröder, Ann. **143**, 27.

[4]) Querbeck, Ann. **140**, 49 und Limpach Ann. **190**, 297.

[5]) Haussknecht, Ann. **143**, 41.

$C_nH_{2n-4}O_4$, welche zwei anhydrisch gebundene Sauerstoffatome an den vorher mehrfach gebundenen Kohlenstoffatomen enthalten. Bei weiterer Oxydation gehen diese Säuren unter Zerfall ihres Molekuls in gesättigte, ein- und zweibasische Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalt über, deren Natur auf die Constitution der betreffenden ungesättigten Säure schliessen lässt.

Die genauesten Kenntnisse über diese Oxydationsvorgänge verdanken wir *Limpach*, der uns auf Veranlassung von *Wislicenus* über die Natur dieser Oxydationskörper, wie sie bei der Stearolsäure entstehen, näher aufklärte. Bei dieser Säure findet der Oxydationsvorgang folgendermassen statt:

$$\begin{array}{l} C_8H_{17} \\ | \\ C \\ \| \\ C \\ | \\ C_7H_{14} \\ | \\ COOH \end{array} + {}_2O = \begin{array}{l} C_8H_{17} \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ C_7H_{14} \\ | \\ COOH \end{array} = \text{Stearoxylsäure}$$

$$\begin{array}{l} C_8H_{17} \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ C_7H_{14} \\ | \\ COOH \end{array} + O + H_2O = \begin{array}{l} C_8H_{17} \\ | \\ COOH \\ \text{———} \\ COOH \\ | \\ C_7H_{14} \\ | \\ COOH \end{array}$$

Die meisten dieser Säuren, von denen die Constitution bekannt ist, enthalten eine dreifache Bindung der Kohlenstoffatome. Ferner zeichnen sich alle normal constituirten Glieder dieser Reihe gegenüber der Oelsäurereihe durch festen Aggregatzustand aus und entstehen aus den Dibromadditionsprodukten der letzteren durch Erhitzung mit alkoholischem Kaliumhydrat.

z. B. $C_nH_{2n-1}Br_2COOH + 3\ KOH$

$=$

$2\ BrK + 3\ H_2O + C_nH_{2n-3}COOK$

Die Tetrolsäure $C_4H_4O_2$ ist auch von *Friedrich* (siehe oben) aus der β-Chlorisocrotonsäure durch Erwärmung mit wässeriger Kalilösung erhalten worden. —

## Darstellung der Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$.

Die Undecolsäure wurde aus dem entsprechenden Gliede der Oelsäurereihe, der Undecylensäure nach dem Verfahren von *Krafft*[1]), dem Entdecker beider Säuren, gewonnen. Die Undecylensäure wurde aus dem Ricinusoel auf folgende Weise erhalten. —

Das Ricinusoel[2]) wurde zunächst durch Destillation im luftverdünnten Raume in flüssige, oelige Theile und einen harzigen Rückstand geschieden. Dabei wurde nicht die ganze Menge der flüssigen Produkte überdestillirt, sondern nur immer etwa 28 % des Gewichtes des Ricinusoeles. Dies führte zwar zu einer etwas geringeren Ausbeute an Undecylensäure, hatte aber ein sehr leichtes Entfernen des Rückstandes aus der Retorte und somit ein bedeutend schnelleres Arbeiten zur Folge; ein Umstand, der den Verlust an Material bei der Wohlfeilheit des Ricinusoeles reichlich durch die Zeitersparniss aufwog.

Aus dem Destillat wurden nach dreimaliger Fractionirung 7—8 % des Gewichts des angewandten Ricinusoeles an Undecylensäure gewonnen, die zwar nicht ganz den Schmelzpunkt der reinen Säure 24° besass, aber doch genügend rein war, um weiter auf Undecolsäure verarbeitet werden zu können. Aus diesem Präparat wurde hierauf

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI, b 1412 u. 1414.

[2]) Ebendaselbst X, b 2034.

das Undecylensäuredibromid $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ ebenfalls auf die von *Krafft* angegebene Weise dargestellt. Brom, welches von kalt gehaltener Undecylensäure direct aufgenommen wird, wurde zu der mit kaltem Wasser gekühlten und etwa im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff gelösten Undecylensäure tropfenweise gegeben. Das Brom wurde mit Begierde und unter schwacher Bromwasserstoffentwickelung von der gelösten Säure aufgenommen, und zwar genau im Verhältniss gleicher Molekule.

Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs erstarrte das Additionsprodukt zu einer krystallinischen, schwach gelblich braun gefärbten Masse.

Behufs Darstellung der Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$ wurde das Undecylensäuredibromid direct mit 4,5—5 Molekulen Kaliumhydrat in einer zwanzig procentigen, alkoholischen Lösung $2^1/_2$—3 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 180° erhitzt. Dieses Verhältniss habe ich nach vielen Versuchen als das die beste quantitative Ausbeute gebende gefunden.

Die Röhren wurden zwar etwas angegriffen, konnten aber bei vorsichtigem Anwärmen drei- bis viermal benutzt werden. Die Rohrinhalte wurden in Wasser geschüttet und die von den daran haftenden geringen Mengen von Oelen braun gefärbten Krystalle der Undecolsäure durch Salzsäure abgeschieden. Die Säure wurde darauf aus etwa mit der zwanzigfachen Menge Wasser verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Es löste sich hierbei nur immer äusserst wenig Underolsäure, da dieselbe selbst von kochendem Wasser nur in sehr geringen Mengen aufgenommen wird; trotzdem war dieses zuvor erwähnte Lösungsmittel das geeignetste. Hierbei erhielt ich jedoch auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine konstant bei 46—47° schmelzende Säure, während der richtige Schmelzpunkt bei 59.5° liegen soll. Da diese Säure indessen bei der Analyse durchaus

zur Formel stimmende Zahlen ergab, so konnte der niedrigere Schmelzpunkt nur von Spuren von Verunreinigungen herrühren.

Durch allmähliches Eintragen in concentrirte Schwefelsäure, nachheriges Fällen mit Wasser und nochmaliges Umkrystallisiren konnte endlich die Substanz vom richtigen Schmelzpunkt 59,5° erhalten werden. Diese langwierige Reinigung, welche *Krafft* nicht nöthig hatte, mochte wohl von der nicht ganz reinen Undecylensäure herrühren.

Die Analysen beider Praeparate ergaben folgende Resultate:

I. 0,1370 gr Substanz ergaben 0,3660 gr $CO_2$ und 0,1280 gr $H_2O$.

II. 0,3875 gr Substanz ergaben 0,3700 gr $CO_2$ und 0,1270 gr $H_2O$.

| Berechnet für die Formel | Gefunden | |
|---|---|---|
| $C_{11}H_{18}O_2$ | I. | II. |
| C = 72,52 % | 72,38 % | 72,72 % |
| H = 9,88 „ | 10,38 „ | 10,17 „ |
| O = 17,60 „ | — | — |
| 100,00 %. | | |

Als Ausgangskörper für die nun folgenden Arbeiten diente häufig auch das bei 46—47° schmelzende Praeparat.

## Verhalten der Undecolsäure gegen nascirenden Wasserstoff.

Während die Glieder der Oelsäurereihe, wenn auch nicht grade leicht, in die eigentlichen Fettsäuren bei der Behandlung mit nascirenden Wasserstoff übergehen, zeigen die Glieder dieser Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ im allgemeinen grosse Beständigkeit diesem Reagens gegenüber. Die Behenol-, Stearol- und Palmitolsäure (Liter. siehe oben) werden durch nascirenden Wasserstoff absolut nicht verändert. Es war nun interessant, zu wissen, ob auch die Undecolsäure sich

ihren höhern Homologen anreihen würde. — Der Versuch bejahte die Frage vollkommen. Die Undecolsäure wurde in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub versetzt. Das Ganze wurde im Kolben mit Rückflusskühler einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde filtrirt und mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene Körper abfiltrirt und das Filtrat neutralisirt, bis auf einen kleinen Theil eingedampft und mit Salzsäure ein in Wasser unlöslicher Körper gefällt. Der Filterrückstand nach dem Versetzen mit Wasser sowohl als auch die zuletzt gefundene Säure erwiesen sich in Summa als die ganze angewandte Menge der durch den Schmelzpunkt 59° und sonstige Eigenschaften konstatirten unverändert gebliebenen Undecolsäure. —

### Undecolsäuretetrabromid

$C_{11}H_{18}O_2Br_4$.

Diesen Körper stellte ich auf folgende Weise dar. In einem kühlen Raume wurde trockene Undecolsäure unter einer Glasglocke der Einwirkung von Dämpfen vorher entwässerten Broms ausgesetzt. Es bildete sich unter Bromwasserstoffentwickelung eine braune, oelige Masse, die einige Tage über Natronkalk stehen gelassen ihr überschüssiges Brom fast ganz verlor und zu etwas braun gefärbten, prismatischen Krystallen erstarrte. Die Reinigung der letzteren geschah durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und Aether. —

Dieses Undecolsäuretetrabromid oder diese Tetrabromundecylsäure ist eine schön krystallisirende Substanz, welche in heissem Alkohol und Aether leicht löslich ist. Aus letzterem konnte sie durch langsames Verdunsten des Aethers in zolllangen Prismen gewonnen werden, deren Schmelzpunkt zwischen 94 und 95.° liegt.

Analysenresultate!

Die Brombestimmung wurde durch fünfstündiges Erhitzen des Undecolsäuretetrabromides mit Silbernitrat und concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 160—170° ausgeführt.

I. 0,2430 gr Substanz ergaben 0,2285 gr $CO_2$ und 0,0750 gr $H_2O$.

II. 0,2290 gr Substanz lieferten 0,2170 gr $CO_2$ und 0,0645 gr $H_2O$.

III. 0,2240 gr Substanz ergaben 0,3365 gr BrAg.

| Berechnet für die Formel | Gefunden | | |
|---|---|---|---|
| $C_{11}H_{18}O_2Br_4$ | I. | II. | III. |
| C = 26,29 % | 25,65 % | 25,84 % | — % |
| H = 3,59 „ | 3,42 „ | 3,12 „ | — „ |
| Br = 63,75 „ | — „ | — „ | 63,94 „ |
| O = 6,38 „ | — „ | — „ | — „ |
| 100,00 %. | — | — | — |

Ich habe diesem Körper auf Grund der Analogie mit den übrigen Tetrabromiden dieser Säurereihe die Formel $C_{11}H_{18}O_2Br_4$ gegeben, aber es ist wegen des Auftretens von Bromwasserstoff bei der Darstellung durchaus nicht ausgeschlossen, dass vielleicht nur zwei Atome Brom addirt und zwei substituirt werden, so dass dem Produkt die Formel $C_{11}H_{16}Br_2O_2Br_2$ zukommen könnte. Durch die Analyse allein lässt sich dieses, wie die folgenden Procentzahlen für den letzten Körper beim Vergleiche mit denjenigen des vorhergehenden zeigen, nicht entscheiden:

| Berechnet für Formel $C_{11}H_{16}Br_4O_2$ |
|---|
| C = 26,40 % |
| H = 3,20 „ |
| Br = 64,00 „ |
| O = 6,40 „ |
| 100,00 %. |

## Einwirkung von kochendem Alkohol auf das Undecolsäuretetrabromid.

Kocht man Undecolsäuretetrabromid etwa ein und eine halbe Stunde mit absolutem Alkohol, so bildet sich ein oeliger Körper und gleichzeitig ist das Auftreten von Bromwasserstoff nachzuweisen. Der oelige Körper wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und darauf nochmals mit absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr einen Tag lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre war beim Oeffnen derselben kein Druck zu bemerken und nur noch sehr wenig Bromwasserstoff nachzuweisen, so dass die Reaction als beendigt angenommen werden konnte. Darauf wurde der Körper zur Reinigung in Natronlauge gelöst, wobei Erwärmung sorgfältig vermieden wurde und mit Schwefelsäure wieder aus seinem Natriumsalz abgeschieden, dann mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. — Die Analysen zeigten, dass für ein Bromatom eine Aethoxylgruppe eingetreten war im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{11}H_{18}O_2Br_3\underline{Br} + C_2H_5O\underline{H}$$

$$=$$

$$BrH + C_{11}H_{18}Br_3(OC_2H_5)O_2$$

I. 0,3030 gr Substanz ergaben 0,3445 gr $CO_2$ und 0,12325 gr $H_2O$.

II. 0,2725 gr Substanz ergaben 0,31125 gr $CO_2$ und 0,1085 gr $H_2O$.

Brombestimmung ebenso wie in voriger Analyse ausgeführt. —

III. 0,3140 gr Substanz ergaben 0,3820 gr BrAg.

Berechnet für die Formel
$C_{11}H_{18}Br_3OC_2H_5O_2$

| = | | Gefunden | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{23}O_3Br_3$ | I. | II. | III. | |
| C = 31,49 % | 31,00 % | 31,15 % | — | % |
| H = 5,06 „ | 4,51 „ | 4,60 „ | — | „ |
| O = 10,61 „ | — „ | — „ | — | „ |
| Br = 52,84 „ | — „ | — „ | 51,76 | „ |
| 100,00 %. | | | | |

Eine zweite Brombestimmung konnte leider wegen Mangel an Material nicht mehr ausgeführt werden.

## Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Undecolsäuretetrabromid.

Es war ursprünglich die Absicht, durch Einwirkung von Aetzkali im festen Zustande oder in alkoholischer Lösung auf das Undecolsäuretetrabromid eine Zerreissung des Molekuls der Undecolsäure herbeizuführen und auf diese Weise zur Kenntniss der Constitution der Undecolsäure zu gelangen oder eventuell eine wasserstoffärmere Säure zu bekommen. Man hat diese Methode der Zersetzung der Tetrabromide mit alkoholischem Kali auch bei den höheren Homologen der Undecolsäure schon angewandt, niemals aber sind die entstandenen, äusserlich ähnlichen Körper untersucht worden, sondern man hat sich nur in Vermuthungen darüber ergangen. Es war daher wichtig und von Interesse, die letzteren wenigstens bei einem Gliede dieser Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ näher zu untersuchen. —

Da bei einem Versuche das Undecolsäuretetrabromid mit festem Aetzkali umzuwandeln schon bei 130° eine so tiefeingreifende Zersetzung stattfand, dass der Körper fast vollständig verkohlt wurde, so schritt ich sogleich zu Reaction mit alkoholischem Kali. —

Als Undecolsäuretetrabromid mit mehr als fünf Aequivalenten Kaliumhydrat in einer etwa zwanzig procentigen alkoholischen Lösung gemischt wurde, fand unter starker Erwärmung des Gemenges eine reichliche Ausscheidung von Bromkalium statt. Es wurde dann noch das Ganze zwölf Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, während die Luft in den Kühler nur durch ein Natronkalkrohr gelangen konnte. Nach dieser Zeit schied sich beim Versetzen mit überschüssiger Schwefelsäure unter ganz schwacher Gasentwickelung ein Oel von brauner Farbe aus, welches der Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether entzogen wurde. Der saure Rückstand behufs Auffindung flüchtiger Säuren im Wasserdampfstrome destillirt, ergab keine Spur von letzteren. Das Oel wurde zur Reinigung mit Wasser gewaschen, in Natronlauge gelöst, wieder gefällt und mit Wasser gewaschen, darauf getrocknet. Bei der Analyse gab es Zahlen, die wohl gut einander stimmten, aber bis jetzt noch zu keiner bestimmten Formel geführt haben; ich unterlasse es daher dieselben hier anzuführen. Andere Methoden der Reinigung konnten wegen der leichten Zersetzbarkeit dieses Körpers in der Hitze nicht angewandt werden. Es schien mir nun noch wichtig wenigstens zu constatiren, ob es überhaupt möglich wäre, dem Tetrabromid auf diesem Wege alle Bromatome zu entziehen. Zu diesem Zwecke erhitzte ich dasselbe nochmals mit mehr als fünf Aequivalenten Kaliumhydrat wiederum in einer zwanzig procentigen alkoholischen Lösung etwa sechs Stunden lang auf 180—200°. Das Oel ebenso wie vorher erhalten und gereinigt, zeigte die Bromreaction und war dem vorigen ähnlich, auch war beim Oeffnen der Röhre kein Druck zu bemerken. —

Somit geht aus obigem hervor, dass das Molekul der Undecolsäure nach dieser Methode vermittelst des Tetrabromides weder an den Stellen der mehrfachen Bindung,

noch überhaupt zerreisst. Es ergibt sich aber auch ferner daraus, dass es nicht möglich ist, auf diese Weise aus der Undecolsäure eine bromfreie, wasserstoffärmere Säure zu erhalten. — Da nun mein Körper mit dem von *Overbeck* [1]) aus dem Stearolsäuretetrabromid erhaltenen und dem von *Haussknecht* [2]) aus dem Behenolsäuretetrabromid erhaltenen grosse Aehnlichkeit zu haben scheint, so darf ich wohl mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit behaupten, dass es überhaupt nicht möglich ist, auf diese Weise bromfreie, wasserstoffärmere Säuren darzustellen.

## Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Undecolsäure.

Die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Undecolsäure ist schon von *Krafft* [3]) Gegenstand der Untersuchung gewesen, dabei jedoch als einziges Product die Azelaïnsäure konstatirt worden. Da es aber unzweifelhaft war, dass analog den Oxydationen der Stearolsäure, Palmitolsäure etc. noch andere Körper dabei entstehen würden, die uns vielleicht über die Constitution der Undecolsäure aufklären konnten, so wiederholte ich dieselbe. —

Rothe, rauchende Salpetersäure wurde tropfenweise zu kalt gehaltener Undecolsäure gegeben; es entstand unter starker Erhitzung und unter Entwickelung von Salpetrigsäuredämpfen ein grünlich gefärbtes Oel, das beim Erkalten zu einer halbfesten Masse erstarrte. Dieselbe wurde am Kolben mit Rückflusskühler so lange mit Wasser ausgekocht, bis die nun wieder oelige Masse nicht mehr sauer reagirte. Von letzterer blieb nur sehr wenig zurück, fast alles ging in die wässerige Lösung über, aus der beim Erkalten ein

---

[1]) Ann. d. Chem. 140, 58.
[2]) „ „ „ 143, 45.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XI, 1415.

Körper in kleinen Blättchen krystallisirte, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt der Azelaïnsäure 106° zeigte. Durch die Analysen wurde dasselbe bestätigt.

I. 0,1495 gr Substanz ergaben 0,3155 gr $CO_2$ und 0,1170 gr $H_2O$.

II. 0,1912 gr Substanz lieferten 0,4010 gr $CO_2$ und 0,1495 gr $H_2O$.

| Berechnet für die Formel $C_9H_{16}O_4$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|
| C = 57,44% | 57,55% | 57,19% |
| H = 8,51 „ | 8,69 „ | 8,68 „ |
| O = 14,05 „ | — „ | — „ |
| 100,00%. | | |

Die saure, wässerige Lösung wurde nach dem Abfiltriren der Azelaïnsäure der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Schon hierbei war ein essigsäureartiger Geruch bemerkbar. Nachdem das saure Destillat mit Natronlauge neutralisirt war, wurde es bis zur Trockne eingedampft und zur Trennung vom salpetersauren Natrium und durch etwaige bei der Destillation mit übergerissene Schwefelsäure entstandenen schwefelsauren Natrium mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol wurde hierauf verdampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Beim Versetzen dieser Lösung mit Silbernitrat wurden nach dem Umkrystallisiren des Niederschlages die für Silberacetat charakteristischen platten Nadeln erhalten, die noch einige Male aus Wasser umkrystallisirt, nach dem Trocknen der Analyse unterworfen, folgendes Resultat ergaben:

0,1025 gr Substanz lieferten 0,05575 gr $CO_2$, 0,0195 gr $H_2O$ und 0,0660 gr Ag.

| Berechnet für die Formel $C_2H_3O_2Ag$ | | I. |
|---|---|---|
| C | = 14,37 % | 14,16 % |
| H | = 1,79 „ | 2,11 „ |
| O | = 19,17 „ | — „ |
| Ag | = 64,67 „ | 64,39 „ |
| | 100,00 %. | |

Es war also bei der Oxydation der Undecolsäure noch eine flüchtige Säure, die Essigsäure, entstanden. —

Das Oel, welches bei der Auskochung der Reactionsmasse mit Wasser übrig geblieben war, enthielt Stickstoff und wurde nach einige Tage langem Stehen wieder halbfest. In Eisessig löste sich alles und schied nach mehreren Stunden einige feinkörnige Krystalle ab, während ein Oel in Lösung blieb. Die Mengen der erhaltenen Krystalle und des Oels waren leider zu gering, als dass ich mit ihnen hätte operiren können. — Bei einem andern Versuche, bei dem ich einige Gramme von Undecolsäure auf gewöhnliche, concentrirte Salpetersäure wirken liess, in der Hoffnung, nun mehr von obigen Körpern zu erhalten, war die Ausbeute an in Wasser unlöslicher Masse noch geringer. — Leider erlaubte mir die Zeit nicht mehr, grössere Mengen von Undecolsäure auf rauchende Salpetersäure wirken zu lassen, um genügend Material von diesen Körpern zu erhalten oder die Bedingungen zu ermitteln, unter denen eine grössere Ausbeute von letzteren zu erhalten war. —

Es ist möglich, dass der Analogie nach mit den Reactionen der übrigen höheren Homologen der Undecolsäure die ausgeschiedenen Krystalle vielleicht Undecoxylsäure $C_{11}H_{24}O_3$ waren, das Oel aber aus dem Nitrosubstitutionsprodukt einer Fettsäure bestand. Wie dem nun auch sein mag, so würden diese Thatsachen doch nichts an den Schlussfolgerungen über die Constitution der Undecolsäure ändern. Da nämlich bekanntermassen der Angriff des Oxydations-

mittels stets an den Stellen der mehrfachen Bindung der Kohlenstoffatome erfolgt und eine zweimalige, doppelte Bindung bei diesen Produkten nicht angenommen werden kann, so muss die Undecolsäure nothwendigerweise eine dreifache Bindung zwischen dem von der Carboxylgruppe aus gerechneten achten und neunten Kohlenstoffatom enthalten.

$$CH_3—C\equiv C—C_7H_{13}COOH$$

würde demnach die abgekürzte, wahrscheinliche Constitutionsformel der Undecolsäure sein.

## Verhalten der Undecolsäure gegen schmelzendes Kaliumhydrat.

Das Verhalten der Undecolsäure in der Kalischmelze ist ebenfalls schon von *Krafft* [1]) untersucht worden, jedoch hatte er auch hierbei nur ein einziges Produkt nachgewiesen, nämlich die Heptylsäure.

5 gr Undecolsäure wurden mit etwa 24 gr Aetzkali 20 Minuten lang über freiem Feuer im Silbertiegel geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und darauf mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging eine milchige Flüssigkeit über auf der sich Oeltröpfchen befanden und in der Oel suspendirt war. Dieselbe wurde neutralisirt und zur Trocken verdampft. Hierauf in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und das abgeschiedene Oel durch einen kleinen Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Da das Filtrat aber noch Oel enthielt, wurde es noch einmal wie vorher behandelt. Als nun die angesäuerte Lösung wieder der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurde, gingen nur noch ganz wenige Oel-

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. XI, 1415.

tröpfchen über, während sich deutlich ein Geruch nach Essigsäure zeigte. Das Destillat wurde von den letzten Tröpfchen des Oels durch Filtration geschieden und dann wieder mit Natronlauge neutralisirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde zur Trennung vom schwefelsauren Natrium mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Verdampfen des letzteren wurde die Masse in wenig Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt; es schied sich ein flockiger Niederschlag ab, der wieder in heissem Wasser gelöst beim Erkalten des letzteren ebenfalls in den für essigsaures Silber charakteristischen Krystallen sich abschied. Das umkrystallisirte und getrocknete Salz ergab folgende Zahlen:

I. 0,29625 gr Substanz lieferten 0,1565 gr $CO_2$, 0,0480 gr $H_2O$ und 0,1900 gr Ag.

II. 0,1215 gr Substanz lieferten 0,07825 gr Ag.

| Berechnet für die Formel $C_2H_3O_2Ag$ | | Gefunden I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | = 14,37 % | 14,40 % | — % |
| H | = 1,79 „ | 1,80 „ | — „ |
| O | = 19,17 „ | — „ | — „ |
| Ag | = 64,67 „ | 64,13 „ | 64,40 „ |
| | 100,00 % | | |

Das mit Wasserdämpfen flüchtige Oel besass den Geruch einer höheren Homologen der Essigsäure; es wurde mit Natronlauge neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt. Es schied sich ebenfalls auch hier ein flockiger Niederschlag ab, der selbst in heissem Wasser äusserst schwer löslich war. Deutliche Krystalle wurden von diesem Silbersalz weder beim Umkrystallisiren aus Wasser, noch aus Alkohol erhalten. Nur eine dünne Krystallhaut bildete sich beim Ausscheiden aus der wässerigen Mutterlauge, das übrige schied sich als ein dem unbewaffneten Auge amorph erscheinendes Pulver aus. — Dieses Salz führte, nachdem es

mehrere Male umkrystallisirt und getrocknet war, durch die Analyse zu Zahlen, welche der Formel des heptylsauren Silbers am besten entsprechen:

I. 0,3075 gr Substanz ergaben 0,4080 gr $CO_2$, 0,1575 gr $H_2O$ und 0,13875 gr Ag.

II. 0,12325 gr Substanz ergaben 0,1635 gr $CO_2$, 0,0630 gr $H_2O$ und 0,0555 gr Ag.

| Berechnet für die Formel $C_7H_{13}O_2Ag$ | | Gefunden I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | = 35,44 % | 36,18 % | 36,17 % |
| H | = 5,48 „ | 5,69 „ | 5,67 „ |
| Ag | = 45,57 „ | 45,12 „ | 45,02 „ |
| O | = 13,51 „ | — „ | — „ |
| | 100,00 %. | | |

Es gelang mir nicht, trotzdem ich das heptylsaure Silber noch einmal umkrystallisirte, bei weiteren Analysen besser zur Theorie stimmende Zahlen zu erhalten. —

Dieses Resultat war überraschend; es hätte Nonylsäure statt Heptylsäure entstehen müssen. Die erstere Säure ist aber bei solchen Analysenresultaten beim Vergleiche mit den folgenden Zahlen ausgeschlossen:

Berechnet für $C_9H_{17}O_2Ag$ = Nonylsaures Silber

| | | |
|---|---|---|
| C | = | 40,75 % |
| H | = | 6,41 „ |
| Ag | = | 40,75 „ |
| O | = | 12,09 „ |
| | | 100,00 %. |

Ich muss nun noch einen Körper erwähnen, der bei der Destillation mit Wasserdämpfen nicht mit überging. Derselbe bestand in einer schwarzen, oeligen Masse, die auf dem Wasser schwamm; er war löslich in Aether und Natronlauge. Alle Versuche, diesen säureartigen Körper durch Kochen seiner Salze mit Thierkohle zu entfärben, blieben

erfolglos. Ich werde noch weitere Reinigungsmethoden anwenden.

Addirt man die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Formeln der Heptylsäure und Essigsäure, so erhält man die Zahl neun, während doch die Undecolsäure elf Kohlenstoffatome enthält; es bleiben also noch zwei Kohlenstoffatome von dem Molekul der Undecolsäure übrig. Für die Verwendung dieser letzteren sind wohl nur folgende drei Annahmen möglich. Entweder waren beide auch in ein Essigsäuremolekul eingetreten, dann mussten auf ein Molekul Heptylsäure zwei Molekule Essigsäure entstanden sein, oder es hatte sich die immer leicht entstehende Oxalsäure aus ihnen gebildet, oder endlich die Kohlenstoffatome waren zu einem Kohlenwasserstoff mit zwei Atomen Kohlenstoff zusammengetreten, der aber dann jetzt wegen seiner Flüchtigkeit nicht mehr nachzuweisen war. —

Zur Prüfung der ersteren Annahme wog ich das essigsaure Silber und die Heptylsäure als solche. Hatte aber hierbei mit letzterer die unangenehme Erfahrung zu machen, dass die Heptylsäure selbst aus einem tiefen Gefäss beim Verdunsten ihres aetherischen Lösungsmittels mit dem Aether an den Aussenwänden herabfloss. Den erhaltenen Gewichtsmengen war daher keine Bedeutung beizumessen. —

Zur Prüfung auf Oxalsäure wurde die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, saure Flüssigkeit zunächst filtrirt und dann mit Chlorcalcium gefüllt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und mit verdünnter Salzsäure mehrere Male geschüttelt. Nach Filtration dieses Gemenges wurde die salzsäurehaltige Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak versetzt; es entstand nur ein ganz geringer Niederschlag von Eisenhydroxyd. Oxalsäure war also nicht entstanden. Es blieb nun also nur die wahrscheinlichste Annahme übrig, dass sich die Undecolsäure zwei Molekule Essigsäure und ein Molekul Heptylsäure gespalten habe. Diese An-

nahme widerspricht nun allerdings der vorhin behaupteten Constitution der Undecolsäure. Allein es kommt in Betracht, dass bei der Schmelze mit Kali meistens tiefer eingreifende Zersetzungen stattfinden, so dass die entstandenen Produkte keinen sichern Rückschluss auf die Constitution der Mutter-substanz selbst zu lassen. Ich möchte ferner anführen, dass der in Rede stehende Fall durchaus nicht vereinzelt dasteht, da unter andern die Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ [1]) in der Schmelze in Essigsäure und Palmitinsäure zerfällt, während sie ihre doppelte Bindung in der Mitte besitzt und also in zwei Säuren oder sonstige Körper mit je neun Kohlenstoff-atomen zerfallen sollte.

## Schlussworte.

Zum Schluss seien die bei dieser Arbeit erzielten Haupt-resultate kurz zusammengefasst. —

1. Die Undecolsäure lässt sich durch nascirenden Wasser-stoff nicht in Undecylensäure überführen; sie bleibt intact. —
2. Durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumhydrat auf das bisher unbekannt gewesene Undecolsäuretetra-bromid lässt sich weder eine Spaltung des Molekuls der Undecolsäure herbeiführen, noch eine bromfreie wasserstoffärmere Säure darstellen.
3. Die Undecolsäure wird bei der Oxydation mit con-centrirter Salpetersäure hauptsächlich in Essigsäure und Azelaïnsäure gespalten. Daraus Folgerung für die Constitution der Undecolsäure. —
4. Die Undecolsäure wird in der Kalischmelze in Essig-säure und Heptylsäure gespalten. —

---

[1]) Ann. d. Chem. 140, 39.